



Application No: GB 0025172.8  
Claims searched: All claims

Examiner: A.R.Martin  
Date of search: 19 February 2001

## Patents Act 1977 Search Report under Section 17

### Databases searched:

UK Patent Office collections, including GB, EP, WO & US patent specifications, in:

UK Cl (Ed.S): H1B

Int Cl (Ed.7): H01M 6/00, 10/00

Other: On line databases WPI, EPODOC, JAPIO

### Documents considered to be relevant:

Category	Identity of document and relevant passage		Relevant to claims
Y	JP 10284050 A	ASAHI see abstract	Claims 1 and 8 at least
Y	US 4695521 A	Allied Corporation see column 5 lines 20-50	"

X	Document indicating lack of novelty or inventive step	A	Document indicating technological background and/or state of the art.
Y	Document indicating lack of inventive step if combined with one or more other documents of same category.	P	Document published on or after the declared priority date but before the filing date of this invention.
&	Member of the same patent family	E	Patent document published on or after, but with priority date earlier than, the filing date of this application.

## ===== WPI =====

TI - Electrode manufacture for non-aqueous secondary battery - by injection moulding, by fusing thermoplastic binder at temperature higher than softening temperature in metal mould

AB - J10284050 The electrode which consists of a mixture of active material and thermoplastic binder is obtained by injection moulding. The thermoplastic binder in a metal mould is fused at temperature higher than the softening temperature and injection moulding is performed.

- USE - For portable electronic devices e.g., personal computer, telephone, video camera and audio equipments.

- ADVANTAGE - Enables recycling of electrodes. Provides high volume battery. Produces electrode in desired shape corresponding to electronic device in which battery is mounted.

- (Dwg. 0/0)

PN - JP10284050 A 19981023 DW199902 H01M4/02 007pp

PR - JP19970090476 19970409

PA - (ASAHI ) ASAHI KASEI KOGYO KK

MC - A11-B12A A12-E06A L03-E01B  
- X16-B01F X16-E01 X16-E01G X16-E08 X16-E09

DC - A85 L03 X16

IC - H01M4/02 ;H01M4/04 ;H01M4/62 ;H01M10/40

AN - 1999-015284 [02]

## ===== PAJ =====

TI - ELECTRODE USED FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To make recycle possible and enhance the capacity of a battery by inject-molding a mixture of an electrode active material and a thermoplastic binder at a temperature or higher of melting or softening of the thermoplastic binder into a mold to mold an elected.

- SOLUTION: Preferably, a thermoplastic binder is a fluorine polymer and a plasticizer is contained as an injection molding auxiliary material. For example, an inorganic compound such as a composite oxide of lithium and a transition metal is used in a positive active material of a lithium ion secondary battery and a carbon mateal such as graphite and a crushed material of carbon fibers is used in a negative active material, powdery electrode active mateal, a thermoplastic binder, and, if necessary, a conductive auxiliary mateal such as graphite fine powder are mixed, and the mixture is injection-molded at a temperature bout 50 deg.C higher than the crystal melting point of the binder or viscosity coefficient for fluidity to form an electrode. Thickening of a film for enhancing the capacity is made possible, excess materials in molding can be recycled. Since an organic solvent is not used, exhausting facilities are unnecessary.

PN - JP10284050 A 19981023

PD - 1998-10-23

ABD - 19990129

ABV - 199901

AP - JP19970090476 19970409

PA - ASAHI CHEM IND CO LTD

IN - YAMAMOTO YUJIRO

I - H01M4/02 ;H01M4/04 ;H01M4/62 ;H01M10/40

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-284050

(43)公開日 平成10年(1998)10月23日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 01 M 4/02  
4/04  
4/62  
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/02  
4/04  
4/62  
10/40

B  
A  
Z  
Z

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平9-90476

(22)出願日

平成9年(1997)4月9日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 山本 裕二郎

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 非水系二次電池に用いられる電極及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 非水系二次電池の電極に関して、リサイクルが可能で、高容量化のための厚膜化が容易であり、電池を搭載する電子機器に対応した様な形状の自由度が高く、バインダー量が任意にコントロールされた電極と排気設備と排気ガスの処理設備が不要な電池の製造方法および得られる電池の提供。

【解決手段】 電極が電極活性物質と熱可塑性バインダーとの混合物であり、該混合物が該熱可塑性バインダーの溶融又は軟化状態の温度以上の温度で射出成形されてなる非水系二次電池に用いられる電極およびその製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水系二次電池に用いられる電極において、該電極が電極活物質と熱可塑性バインダーとからなる混合物であり、上記熱可塑性バインダーの溶融又は軟化状態の温度以上の温度で金型内に射出成形されてなるものであることを特徴とする非水系二次電池に用いられる電極。

【請求項2】 热可塑性バインダーがフッ素系高分子材料であることを特徴とする請求項1記載の非水系二次電池に用いられる電極。

【請求項3】 非水系二次電池がリチウムイオン二次電池であることを特徴とする請求項1記載の非水系二次電池に用いられる電極。

【請求項4】 非水系二次電池に用いられる電極の製造方法において、電極活物質と熱可塑性バインダーとを混合物とし、ついで該混合物を上記熱可塑性バインダーの溶融又は軟化状態の温度以上の温度で金型内に射出成形することを特徴とする非水系二次電池に用いられる電極の製造方法。

【請求項5】 热可塑性バインダーがフッ素系高分子材料であることを特徴とする請求項4記載の非水系二次電池に用いられる電極の製造方法。

【請求項6】 热可塑性バインダーに射出成形用助剤として可塑剤を含有させることを特徴とする請求項4記載の非水系二次電池に用いられる電極の製造方法。

【請求項7】 非水系二次電池がリチウムイオン二次電池であることを特徴とする請求項4記載の非水系二次電池に用いられる電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

30

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系二次電池に用いられる電極及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピューター、電話、ビデオカメラ、音響機器などの電子機器の携帯化要求に対し、それらの小型化、軽量化がめざましく、機器本体の小型軽量化を実現するためにその電源となる電池に対する小型化、軽量化の要求が非常に大きく、また電池の容量の大容量化も望まれている。

【0003】かかる小型、軽量、大容量化を満たす電池は、従来の水系電解液を用いる電池では不可能なことから、非水系電池が注目されている。非水系電池は、小型軽量化、大容量化という点で優れた性能を有している。また、近年、資源の有効利用と廃棄物による環境汚染の問題があり、使い捨ての一次電池より再充電可能な二次電池が注目されており、高性能化の要望が強い。なかでもリチウムイオン二次電池は小型、軽量、大容量のものとして多くの電子機器に採用されはじめ、その市場拡大のスピードは驚くべきものがある。

## 【0004】なお、電池には、集電体、セパレータなど

の電極以外の要素が用いられているので、電極を厚くした場合、集電体やセパレータが電極の厚みに占める比率が小さくなり、結局は電池の容量を上げることになるので、高容量化するため電極を厚くする要望が強い。このような二次電池は、従来、電極活物質とポリテトラフルオロエチレン粉末やポリエチレン粉末などの熱可塑性バインダーとを混合し、圧縮することによって得られた電極を用いていた。

【0005】上記の電極活物質と熱可塑性バインダーとを混合して圧縮成形する電極の製造方法は、乾燥が不要という利点があるが、電極を大面積化、厚膜化することが極めて困難であり、電池を大容量化することができなかった。また、ディスパージョンを使う製造方法は、分散媒体として水を用いているが、乾燥の際の排気ガスによる環境汚染の心配がないという利点があった。

【0006】しかしながら、ポリテトラフルオロエチレンを用いて圧縮成形する方法は、ポリテトラフルオロエチレンがフィブリル化することにより活物質粒子をつなぎ止めるため、圧縮による圧力で活物質とポリテトラフルオロエチレンとが強固に絡み合い、一体化してしまい、上記の利点の反面、工程途中で不良品が発生した場合に、成形した不良品を再利用することは不可能であった。

【0007】また、二次電池に用いられる電極の製造方法には、ポリフッ化ビニリデンや、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体やフッ素ゴムを溶媒に溶解し、電極活物質が分散したスラリーを調整し、塗工乾燥する方法もある。この方法は、一般的には分散溶剤として有機溶剤が用いられるため、作業環境を確保するため電極製造設備への投資が大きくコストアップにつながっていた。また、有機溶剤としてはNメチルピロリドンが広く用いられているが、該溶剤は焼却により窒素酸化物を発生するため、一般には水などを介して回収されているが、回収のためのコストアップが避けられないという問題があった。

【0008】また、二次電池に用いられる電極の製造方法には、有機溶剤を使わずにスチレン/ブタジエンゴム等の水系乳化分散液に電極活物質を分散してスラリーを調整し、塗工乾燥する製造法もある。水系乳化分散液は、作業環境面の懸念はなく、回収の必要はないものの、乾燥不十分等の原因による電極からの水分の解離により電池性能が劣化するのを防止するため、品質管理面でかなりの工数を割かざるを得ないという問題があった。

【0009】また、水系、有機系を問わず、塗工乾燥する製造方法は、電極を厚膜化した場合、乾燥時に電極表面にクラックが入ったり、電極表面と裏面とのバインダー分布を均一化することが困難で、リチウムイオン二次電池で言えば、せいぜい200μmの膜厚が限界であった。さらに塗工乾燥する製造法は、周辺の塗工エッジ

に塗工斑が発生するため、耳落としと呼ばれる工程でスリットされ除去されていた。また、有機系水系を問わず、いったん塗工乾燥された電極は、電極活物質とバインダーが強固に結合しており仮に再度溶剤を加えて再分散したとしても新たな材料から調合した分散体と同じものを得ることができないため、塗工開始直後の電極、不良品などは製品とならず廃棄物となっていた。

【0010】なお、上記のような塗工乾燥で得られた電極は、異形な電極を切り出した場合、切り出しによるロスが多く、前述の通り、再利用ができないため、事実上、電極形状としては方形のものでしか実用性がなかつた。また、非水系二次電池のなかで固体電解質を用いた電池は、形状の自由度、薄型化の観点から注目されている。形状の自由度を確保するために固体電解質電池では、目的形状に成形された電極を積層した形で電池を形成することが多い。

【0011】また、固体電解質を用いた電池は、電池内に電解液が実質的に存在しないため、不慮の事故の場合も漏液しないメリットがある電池としての期待されている。しかし、圧縮成形や水系乳化分散液を用いて塗工乾燥する製造方法で得られる電極は、電極中に40%程度の空間を有しており、少量であるがその空間中に電解液が存在しており、完全な固体電池とするには電極中のバインダーなどに電解液を担持させるといった方法が考えられているが、この場合通常よりもバインダーを增量する必用がある。例えば、現在、バインダーとしてポリフルッ化ビニリデンを用いた場合、活物質100重量部に対してバインダー量としてはせいぜい10重量部が添加されているにすぎないが、これを增量した場合、スラリーの粘度が著しく上昇し実質的に塗工できないものとなったり、またスチレン/ブタジエンゴムのような水系乳化分散液を用いる場合は、乳化分散液中のバインダー濃度が低いため、活物質を分散したときにスラリー中の固体分率が著しく低くなりスラリー粘度が著しく低下し、塗工できなかったり、活物質の沈降によりスラリーのポットライフが著しく短くなり実用に供しないものとなっていたためバインダーの增量は極めて困難な課題であった。

【0012】前述の通り、非水系二次電池に用いられる電極は、電池の小型化、軽量化、大容量化のため鋭意改良されてきているが、更なる改良が望まれている。

### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、非水系二次電池に用いられる電極が、高容量化のための厚膜化が困難である、リサイクルが困難である、有機溶剤使用と乾燥工程による排気設備と排気ガスの処理設備が必須である、電池を搭載する電子機器の形状に合わせた異形電極を作る場合にロスが極めて多い、電極中のバインダー量を任意にコントロールすることができない、などの問題点を解決することにある。

### 【0014】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の一つは、非水系二次電池に用いられる電極において、該電極が電極活物質と熱可塑性バインダーとからなる混合物であり、上記熱可塑性バインダーの溶融又は軟化状態の温度以上の温度で金型内に射出成形されてなるものであることを特徴とする非水系二次電池に用いられる電極、であり、本発明のもう一つの発明は、非水系二次電池に用いられる電極の製造方法において、電極活物質と熱可塑性バインダーとを混合物とし、ついで該混合物を上記熱可塑性バインダーの溶融又は軟化状態の温度以上の温度で金型内に射出成形することを特徴とする非水系二次電池に用いられる電極の製造方法、である。

【0015】本発明における非水系二次電池とは、電池を構成する材料として水を用いない電池をいい、一例を示せば、エーテル類、ラクトン類、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネット類などの有機溶剤にLiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、LiAlCl<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、NaClO<sub>4</sub>、NaBF<sub>4</sub>、NaPF<sub>6</sub>等の電解質を溶解したもの電解液として用いた電池、該電解液を高分子材料からなるシート、発泡体、微多孔膜などに含浸したゲル状の固体電解質を用いた電池、およびエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシル化アクリレートなどの光架橋性モノマーと前記電解液との混合物に電子照射することによって得られる固体電解質などを用いた電池などが挙げられる。

【0016】本発明の製造方法は、特に、リチウムイオン二次電池の製造に好適である。本発明の製造方法に用いる電極活物質は、特に限定されるものではないが、一例を示せば、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Li<sub>(1-x)</sub>CoO<sub>2</sub>、Li<sub>(1-x)</sub>NiO<sub>2</sub>、Li<sub>(1-x)</sub>FeO<sub>2</sub>、Li<sub>(1-x)</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Li<sub>(1-x)</sub>Co<sub>y</sub>Ni<sub>(1-y)</sub>O<sub>2</sub>等の無機化合物、あるいはこれらの無機化合物にAl、In、Sn等の元素を微量添加したもの、フッ化カーボン、黒鉛、炭素繊維、炭素繊維の粉碎物、易黒鉛化性コークス、難黒鉛化性コークス、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素材料、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等の導電性高分子材料などが挙げられる。

【0017】リチウムイオン二次電池用電極は、Li<sub>(1-x)</sub>CoO<sub>2</sub>、Li<sub>(1-x)</sub>NiO<sub>2</sub>、Li<sub>(1-x)</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Li<sub>(1-x)</sub>Co<sub>y</sub>Ni<sub>(1-y)</sub>O<sub>2</sub>等の無機化合物、あるいはこれらの無機化合物にAl、In、Sn等の元素を微量添加したものを正極の電極活物質とし、黒鉛、炭素繊維、炭素繊維の粉碎物、易黒鉛化性コークス、難黒鉛化性コークス、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素材料を負極の電極活物質とすることが好ましい。

【0018】特に好ましくは、正極の電極活物質としてはLi<sub>(1-x)</sub>CoO<sub>2</sub>、Li<sub>(1-x)</sub>NiO<sub>2</sub>、Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等の無機化合物を正極の電極活物質とし、黒鉛、炭素繊維、炭素繊維の粉碎物、易黒鉛化性コークス、難黒鉛化性コークス、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素材料を負極の電極活物質とすることが好ましい。

$z$   $O_4$ 、 $LiCo_{1-y}Ni_{(1-y)}O_2$ 等、負極の電極活物質としては黒鉛、炭素繊維の粉碎物、易黒鉛化性コークス、難黒鉛化性コークス等である。本発明の製造方法に用いる電極活物質には、導電性助剤として黒鉛微粉、アセチレンブラックを用いることが好ましい。

【0019】本発明の製造方法に用いる熱可塑性バインダーは、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリクロロフルオロエチレン共重合体等のフッ素系高分子材料、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルブチラールなどの汎用樹脂材料、スチレンブタジエン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体等のゴム弾性を示す樹脂材料などが挙げられるが、好ましくは、フッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリクロロフルオロエチレン共重合体といったフッ化ビニリデンを主体とするフッ素系高分子材料である。

【0020】本発明の製造方法に用いる熱可塑性バインダーは、可塑化して射出成形を効率的にするため可塑剤を添加することが好ましく、例えば、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-*n*-オクチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類、燐酸トリブチル、燐酸トリフェニル等の燐酸エステル類、オレイン酸ブチル、アジピン酸ジブチルなどの脂肪酸エステル類、流動パラフィンなど一般の樹脂加工に用いられるものが挙げられる。可塑剤は可塑化される側の樹脂によって適宜選択されるべきであるが、フッ化ビニリデンを主体とするフッ素系高分子材料をバインダーとした場合は、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-*n*-オクチルが好適である。

【0021】本発明の製造方法に用いる熱可塑性バインダーは、粉末状、ペレット状、クラム状が好ましく、さらに好ましくは粉末状である。本発明の製造方法において混合物とは、電極活物質と熱可塑性バインダーとをプラネットリーミキサー、ディゾルバー、ニーダー、ドラムブレンダー、Vブレンダー、タープラーミキサー、ヘンシェルミキサーなどを用いて均一に混合したものを行い、特に、粉体状の電極活物質と熱可塑性バインダーとをヘンシェルミキサーで混合することにより得た均一な混合物が好ましく、導電性助剤を用いる場合は、電極活物質と熱可塑性バインダーと同時にヘンシェルミキサーに加えることが好ましい。

【0022】本発明において溶融又は軟化状態の温度以上の温度とは、結晶性熱可塑性バインダーにおいては結晶融点、非結晶性熱可塑性バインダーにおいては、粘性率が $10^{11}$ ~ $10^{12}$ ボイズ程度まで落ち、流動が認められる温度よりもそれぞれ $20^{\circ}C$ ~ $50^{\circ}C$ 高い温度を指し、好ましくは $50^{\circ}C$ 以上高い温度である。本発明の製

造方法に用いる金型は、一般の樹脂加工に用いられる様なゲート部とランナー部とを備えた温度制御可能な金型であり、射出成形は一般的樹脂加工の技術を採用できる。

【0023】本発明の非水系二次電池に用いられる電極の製造方法は、異形電池を容易に形成することが可能である。すなわち、従来の、電極活物質を分散してスラリーを調整し、塗工乾燥して得られた電極を用いた二次電池は、形状が円筒形、または角柱形の電池しか得られず、異形な電池を得ようとすると、異形電極を形成した後の余剰部分は再利用が不可能な廃材となっていたが、本発明の製造方法は、電極を金型内に射出成形するため、予め電池を搭載する電子機器の形状に合わせた金型を用いることによって、容易に異形電極を形成することが可能である。このように、本発明の製造方法は、従来のシート状の電極から異形電極を作る場合のように、異形電極を形成した後の余剰部分がロスになることはなく、また、射出成形の際に金型のゲート部とランナー部とに残った部分も、粉碎して再利用することが可能でありロスの発生はない。

【0024】さらに、本発明の製造方法は、金型の形状により、厚膜化が可能であるから同じ電極活物質を用いたとしても、従来の二次電池よりもさらに高容量の二次電池とすることが可能となる。しかも、本発明の製造方法は、従来の塗工乾燥する方法で用いられる有機溶剤を用いないため、排気設備と排気ガスの処理設備が不要であり、環境への悪影響もなく、コストダウンが図れるものである。

【0025】また、固体電解質を用いた電池のように、電極中のバインダー量を増量したい場合も、従来であれば、スラリー化のために用いる溶剤に対するバインダーの溶解量と必要なスラリーの粘度とから增量は難しいものであったが、本発明の製造方法は、溶剤へのバインダー樹脂の溶解という制限がないため、任意に増量することが可能である。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を説明する。なお、物性の測定法は下記の通り。

(1) 放充電量：(mA H/g)

40 活物質1 gあたりの電気量に換算した値。

(2) 塗膜厚み：(μm)

充放電試験を実施した塗膜の厚み。塗布基材そのものを集電体として利用した場合は集電体の厚みを除いた厚み。

(3) 効率 : (%)

充電量に対する放電量の割合を百分率で表示。

【0027】

【実施例1】電極活物質としてコバルト酸リチウム、導電性助剤として黒鉛微粉(ロンザ・ジャパン(株)製)とアセチレンブラック(電気化学工業(株)製)との等

重量混合物を電極活物質100重量部に対し5重量部加えて混合し、電極コンパウンドを作成した。このコンパウンド100重量部に対し、熱可塑性バインダーとしてポリフッ化ビニリデン粉末16重量部とフタル酸ジブチルを24重量部加えて電極合剤を調合した。

【0028】得られた電極合剤を90mm×50mm、厚さ0.9mmの金型に、スクリュー径20mmφ、L/D=25、型締め圧力220トンの射出成形機を用い射出成形した。射出成形機の温度はC1ゾーンを120°C、C2ゾーンを200°C、C3ゾーンを230°Cとし、ノズルの温度も230°Cとした。また金型の温度は80°Cに設定した。

【0029】射出成形されたカード状の電極を、塩化メチレンに浸漬しフタル酸ジブチルを抽出した。更に抽出したカード状のシートをロールプレスを通して、電極嵩密度を上げた。ついで、このカード状の電極を15mm角の正方形に切り出し、充放電のテストを実施した。集電体としてステンレス箔を用い、対極には金属リチウムホイル、市販ポリエチレン製微多孔膜セパレータ（旭化成工業（株）製）を用い、セパレータをはさんで集電体と本発明の電極とリチウムホイルを圧着し電解液中に浸漬することによって電気化学セルとした。

【0030】電解液としては、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネート及びアブチロラクトンの混合液（体積混合比1/1/2）1リットルあたり1.5モルの硼フッ化リチウムを加えたものを用いた。充電は電流密度1mA/cm<sup>2</sup>で定電流充電し、4.2Vに達した時点で定電圧充電に切り替える方法で行った。また、放電は1mA/cm<sup>2</sup>で定電流放電し、3Vに達した時点で放電操作を停止した。

### 【0031】

【実施例2】導電性助剤として黒鉛微粉を電極活物質100重量部に対し10重量部加えた以外は実施例1と同様にして実施した。

### 【0032】

【実施例3】電極活物質としてニードルコークス（興亜石油（株）製）を用い、電極活物質100重量部に対し、ポリフッ化ビニリデン粉末30重量部とフタル酸ジブチルを46重量部加えて電極合剤を調合した以外は実施例1と同様に実施した。但し、充放電試験の条件は、充電を電流密度1mA/cm<sup>2</sup>で定電流充電し、1.0mVに達した時点で定電圧充電に切り替える方法でおこなった。また、放電は1mA/cm<sup>2</sup>で定電流放電し、1.2Vに達した時点で放電操作を停止した。

### 【0033】

【実施例4】電極活物質としてニードルコークス（興亜石油（株）製）を用い、導電性助剤としてアセチレンブラック（電気化学工業（株）製）を用い、電極活物質の重量と導電性助剤の重量比が9.8対2となるように混合し電極コンパウンドを作成した。この電極コンパウンド

10

100重量部に対し、ポリフッ化ビニリデン粉末30重量部とフタル酸ジブチルを46重量部加えて電極合剤を調合した以外は実施例1と同様に実施した。充放電条件は、実施例3と同様にして試験した。

### 【0034】

【実施例5】ポリエチレン製微多孔膜セパレータの代わりに、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体よりなるシートを作成して、これに実施例1記載の電解液と同様の電解液を含浸したゲル状の電解質を用いた以外は、実施例1と同様に実施した。ただし、電気化学セル中に新たに電解液を加えることはしなかつた。

### 【0035】

【実施例6】ポリエチレン製微多孔膜セパレータの代わりに、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体よりなる独立気泡発泡体を作成して、これに実施例1記載の電解液と同様の電解液を含浸したゲル状の電解質を用いた以外は、実施例1と同様に実施した。ただし、電気化学セル中に新たに電解液を加えることはしなかつた。

### 【0036】

【実施例7】ポリエチレン製微多孔膜セパレータの代わりに、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体よりなる微多孔膜を作成して、これに実施例1記載の電解液の電解液と同様の電解液を含浸したゲル状の電解質を用いた以外は、実施例1と同様に実施した。ただし、電気化学セル中に新たに電解液を加えることはしなかつた。

### 【0037】

30 【実施例8】実施例1で射出成形されたシート電極を再利用のためペレット状に粉碎し、実施例1記載の電極合剤100重量部に対し、該ペレットを10重量部混合したもの電極合剤とした以外は実施例1と同様に実施した。

### 【0038】

【比較例1】実施例1で用いたコンパウンド100重量部に対しポリフッ化ビニリデン7重量部を加え、Nメチルピロリドンを溶剤として固体分率6.2重量パーセントのスラリーを調合し、クリアランス250μmのドクターブレードでアルミ箔上へ塗工し120°Cの熱風乾燥機中で乾燥させ電極を得た。得られた電極をロールプレスを通して、電極嵩密度を上げた。

40 【0039】ついで、電極塗膜面が15mm角の正方形になるように成形し、充放電のテストを実施した。対極には金属リチウムホイル、市販ポリエチレン製微多孔膜セパレータ（旭化成工業（株）製）を用い、セパレータをはさんで電極とリチウムホイルを圧着し電解液中に浸漬することによって電気化学セルとした。電解液は実施例1記載のものと同様の電解液を用い、充放電の条件も実施例1に記載の方法を採用した。

## 【0040】

【比較例2】電極活物質としてニードルコークス(興亞石油(株)製)を用い、電極活物質100重量部に対し、ポリフッ化ビニリデン粉末7重量部を混合し、Nメチルピロリドンを溶剤として固形分率54重量パーセントのスラリーを調合し、クリアランス250μmのドクターブレードで銅箔上へ塗工し120℃の熱風乾燥機中で乾燥させ電極を得た。得られた電極をロールプレスを通して、電極嵩密度を上げた。この電極塗膜面が15mm角の正方形になるように成形し、充放電のテストを実施した。対極には金属リチウムホイル、市販ポリエチレン製微多孔膜セバレータ(旭化成工業(株)製)を用い、セバレータをはさんで電極とリチウムホイルを圧着し電解液中に浸漬することによって電気化学セルとした。電解液は実施例1記載のものと同様の電解液を用い、充放電の条件は実施例3に記載の方法を採用した。

## 【0041】

【比較例3】実施例1で用いたコンパウンド100重量部に対しポリフッ化ビニリデン15重量部を加え、Nメチルピロリドンを溶剤として固形分率62重量パーセントのスラリーを調合し、クリアランス250μmのドクターブレードでアルミ箔上への塗工を試みたが、粘度が高く均一な塗膜を得ることができなかった。

## 【0042】

【比較例4】実施例1で用いたコンパウンド100重量部に対しポリフッ化ビニリデン7重量部を加え、Nメチルピロリドンを溶剤として固形分率62重量パーセントのスラリーを調合し、クリアランス800μmのドクターブレードでアルミ箔上へ塗工し、120℃の熱風乾燥機中で乾燥させ電極を得たが、得られた電極には大きくひびが入り、また塗膜全体が大きく反っており充放電の試験までは至らなかった。

## 【0043】

【比較例5】実施例1で調合した電極合剤を100℃に設定した二軸混練機(東洋精機(株)製の商品名ラボプラスミル)で混練し混練された分散体の射出成形の可能性を調べたが、均一な分散体が得られず射出成形不可能と判断された。表1に実施例1から実施例8、および比較例1と比較例2の充放電結果を示す。比較例3から比較例5は前記の通り充放電の評価が可能な電極を得られていないので表中にはない。

【0044】比較例1および比較例2は、現在のリチウムイオン二次電池で一般に用いられている正極および負極に相当するため、これらの比較例と実施例とを比較することによって本発明の二次電池用電極の電池への作用効果が評価できるわけであるが、実施例1から実施例8のデータは比較例1および比較例2のデータと遜色無い値が得られていることが分かる。

【0045】しかも、前述のように、実施例8のデータからみてもわかるようにリサイクルが可能かつ、従来の

10

20

40

50

ようなNメチルピロリドンといった溶剤を使わないと排気設備と排気ガスの処理設備が不要であり、高容量化のための厚膜化が容易であり、金型をあらかじめ所望の形状に作成しておけば電池を搭載する電子機器の形状に合わせた異形電極を容易に作成することができるばかりでなく、リサイクルが可能なため異形電極を作る場合に仮にロスが発生しても再利用が可能である。例えば、電池を搭載する電子機器の形状に合わせた異形電極を製造する場合に、異形電極を成形した後の余剰部分がロスとして発生した場合に、実施例8にみられるように、異形電極を成形した後の余剰部分を再利用してロスの発生がないようにすることができる。

【0046】また、電極中のバインダー量を任意にコントロールすることが可能となる電極であることがわかる。

## 【0047】

## 【表1】

	塗膜厚み	初回充電量	初回放電量	効率
	μm	mAH/g	mAH/g	%
実施例1	240	144	136	94
実施例2	250	147	138	94
実施例3	340	292	216	74
実施例4	310	282	212	75
実施例5	240	141	133	94
実施例6	240	139	133	96
実施例7	240	141	131	93
実施例8	280	137	129	94
比較例1	85	142	137	96
比較例2	122	273	216	79

## 【0048】

【発明の効果】本発明の製造方法によって得られる非水系二次電池に用いられる電極は、一旦成形した後に再利用しても新品と遜色のない電池を得ることができ、従来のものが不可能であったリサイクルが可能である。また、本発明の製造方法によって得られる非水系二次電池に用いられる電極は、同じ電極活物質を用いたものと比較して、容易に高容量の電池とすることができます。

【0049】本発明の製造方法は、従来のような、Nメチルピロリドンのような溶剤を使わないと排気設備と排気ガスの処理設備が不要であり、高容量化のための厚膜化が容易であり、さらに、金型をあらかじめ所望の形

11

状に作成しておけば電池を搭載する電子機器の形状に合

12

わせた異形電極を容易に作成することができる。